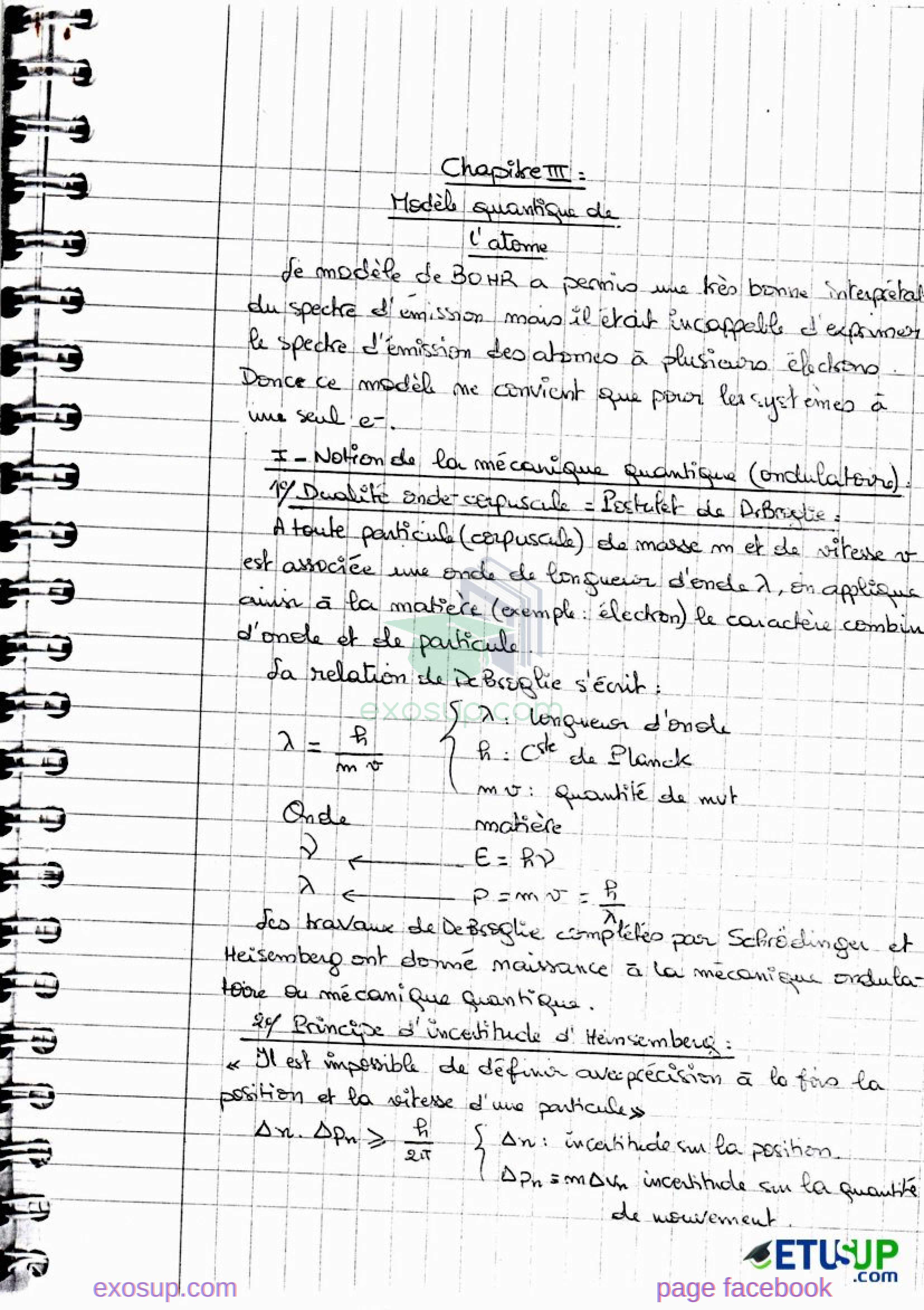


Chapitre III : Modèle quantique de l'atome

Le modèle de BOHR a permis une très bonne interprétation du spectre d'émission mais il était incapable d'exprimer le spectre d'émission des atomes à plusieurs électrons. Donc ce modèle ne convient que pour les systèmes à une seul e-.

I – Notion de la mécanique quantique (ondulatoire) :

1°/ Dualité onde-corpuscule = Postulat de De Broglie :

A toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur d'onde λ, on applique ainsi à la matière (exemple : électron) le caractère combiné d'onde et de particule.

La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

- λ : longueur d'onde
- h : Cte de Planck
- m v : quantité de mvt

Onde ← matière

$\nu \leftarrow E = h\nu$

$\lambda \leftarrow p = m v = \frac{h}{\lambda}$

Les travaux de De Broglie complétés par Schrödinger et Heisemberg ont donné naissance à la mécanique ondulatoire ou mécanique quantique.

2°/ Principe d'incertitude d'Heinsemberg :

« Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule »

$$\Delta x . \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}$$

- Δx : incertitude sur la position
- $\Delta p_x = m \Delta v_x$ incertitude sur la quantité de mouvement.

$P_x = m \Delta v_x \Rightarrow \Delta x . \Delta v_x \geq \frac{h}{2\pi m}$

On remarque que par les particules lourds, on retrouve les résultats de la mécanique classique, càd que la position et la quantité de mouvement sont déterminées avec précision ; en effet :

$m \nearrow \Rightarrow \frac{h}{2\pi m} \rightarrow 0 \qquad \Delta x \Delta v_x \simeq 0$

<u>Conclusion :</u>

Le principe d'incertitude implique qu'on a pas le droit d'appliquer la mécanique classique à l'infiniment petit. Pour cela l'e- en mécanique ondulatoire sera décrit par une fct $\Psi(x, y, z, t)$ appelée fct d'onde.

<u>3/ Notion de probalité de présence :</u>

En mécanique classique (conception de BOHR), l'étude du mvt d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique, on parle de la probalité de trouver l'e- en un certain point de l'espace.

Cette délocalisation dans l'espace est donnée par 1 fct des coordonnées de l'e- appelée fonction d'onde Ψ.

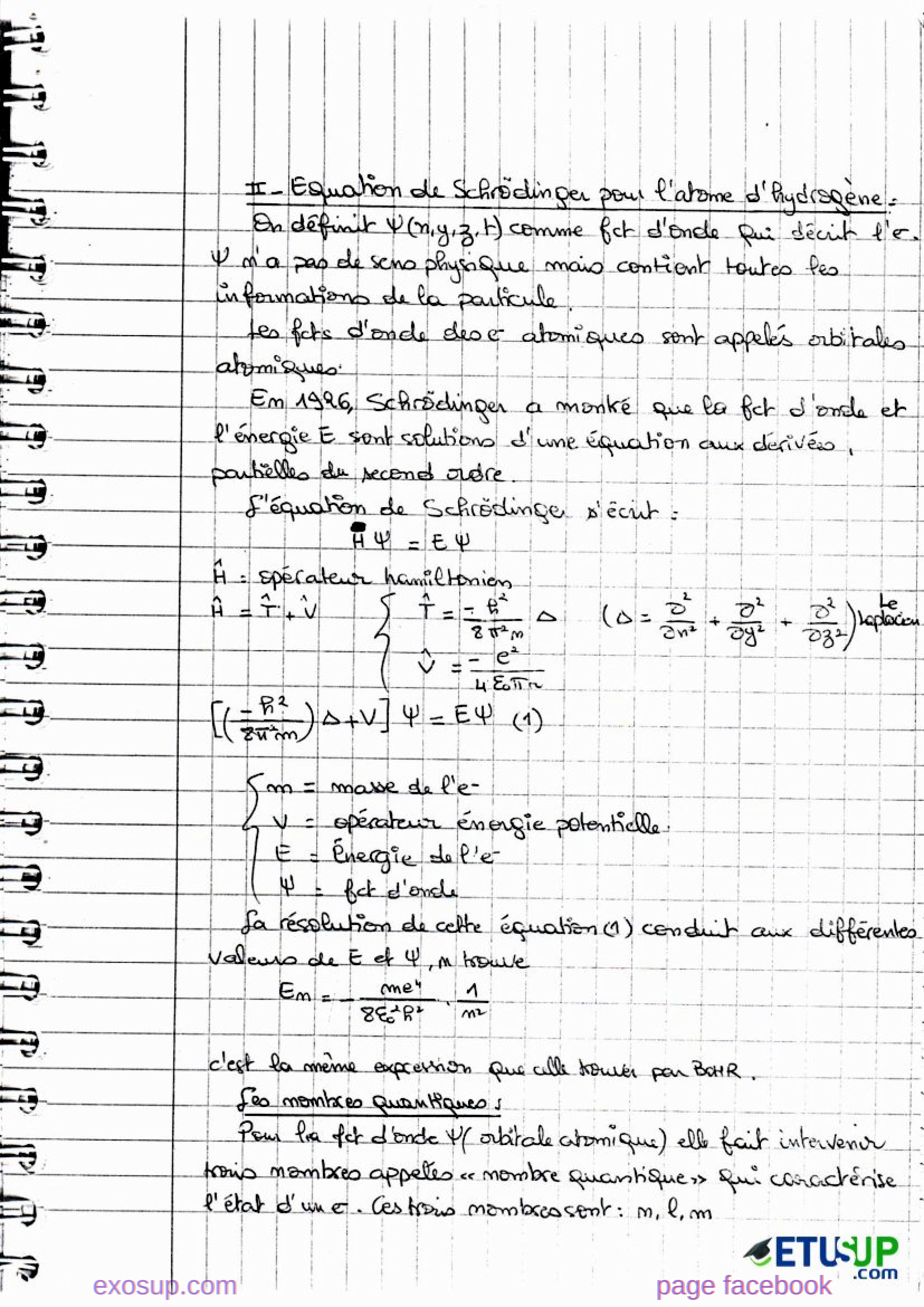
La probabilité de présence est :

$$dP = |\Psi(x, y, z, t)|^2 \, dV$$

Le fct d'onde Ψ doit satisfaire la condition de normalisation.

$$P = \int |\Psi|^2 \, dV = 1$$

On dit que Ψ est normée.



II - Equation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène :

On définit $\Psi(x,y,z,t)$ comme fct d'onde qui décrit l'e-. Ψ n'a pas de sens physique mais contient toutes les informations de la particule.

Les fcts d'onde des e- atomiques sont appelés orbitales atomiques.

En 1926, Schrödinger a montré que la fct d'onde et l'énergie E sont solutions d'une équation aux dérivées partielles du second ordre.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$\hat{H}$: opérateur hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \begin{cases} \hat{T} = \dfrac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta \\ \hat{V} = \dfrac{-e^2}{4\varepsilon_0 \pi r} \end{cases} \quad \left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \text{ le laplacien}$$

$$\left[\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\right)\Delta + V\right]\Psi = E\Psi \quad (1)$$

- m = masse de l'e-
- V = opérateur énergie potentielle
- E = Énergie de l'e-
- Ψ = fct d'onde

La résolution de cette équation (1) conduit aux différentes valeurs de E et Ψ, on trouve

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

c'est la même expression que celle trouvée par BOHR.

__Les nombres quantiques :__

Pour la fct d'onde Ψ (orbitale atomique) elle fait intervenir trois nombres appelés « nombre quantique » qui caractérise l'état d'un e-. Ces trois nombres sont : n, l, m

* n : nombre quantique principal ($n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$) qui définit la couche quantique (énergie de l'e^-)

En appelle couche l'ensemble des orbitales qui possède la même valeur de n.

n	1	2	3	4	5
couche	K	L	M	N	P

* l : est le nombre quantique secondaire ou azimutal, il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et n-1

$$0 \leqslant l \leqslant n-1$$

l définit la notion de sous couche et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

A chaque valeur de l, on lui fait correspondre une fct d'onde que l'on désigne par une lettre :

si $l = 0$ → orbitale s

si $l = 1$ → orbitale p

si $l = 2$ → orbitale d

si $l = 3$ → orbitale f

* m est le nombre quantique magnétique. m peut prendre toutes les valeurs comprise entre -l et +l

$$-l \leqslant m \leqslant +l$$

Il y a $2l+1$ valeur de m, donc $2l+1$ orbitales. chaque O.A est donc caractérisé par une combinaison des trois nombres quantiques n, l, m

* Introduction du nombre quantique de Spin :

Pour décrire totalement l'e^- d'un atome, il faut lui attribuer un 4e nombre quantique (noté s) lié à la rotation autour de lui même. Ce nombre ne peut prendre que 2 valeurs $\pm \frac{1}{2}$.

e-

e-

e-

$s = -1/2 (\downarrow)$ $s = 1/2 (\uparrow)$

Conclusion :

L'état de l'e- est donc caractérisé par quatres nombres quantiques n, l, m, s. D'une façon générale, pour une couche n donnée, on aura n sous-couche, n^2 orbitales et $2n^2$ électrons au maximum.



Représentation des orbitales atomiques :

Chaque O.A représente à la fois la fonction d'onde Ψ et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

1 _ Orbitale s :

Les O.A s sont caractérisés par $l = 0$ et $m = 0$. Toutes les O.As (ns) sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'é varie de la même façon dans toutes les directions autour du noyau.

z
+
ns
y
x

2 _ Orbitale p :

Pour $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0, 1 \rightarrow$ 3 O.A p, on parle des OA p_x, p_y, p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaire.

z
np_x
-
+
y
x

z
np_y
-
+
y
x

z
+
np_z
-
y
x

Le plan (yoz) est nodal.
Le plan (xoz) est nodal.
Le plan (xoy) est nodal.

Un orbitale p possède un plan nodal dans lequel la probabilité de trouver l'e^- est nulle.

3 _ Orbitale d :

Les O.A d correspond à $l = 2$

Si $l = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2$

donc on a 5 OA d

4 _ Orbitale f :

Les O.A f correspond à $l = 3$ si $l = 3 \Rightarrow m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ donc on a 7 OA f.

III _ Les atomes polyélectroniques :

1°/ L'atome d'Helium He :

^4_2He $Z = 2$, $2e^-$

Dans ce cas, on a 2 interactions :

_ noyau _ e^- : c'est 1 attraction

_ e^- _ e^- : c'est 1 répulsion.

$$E_p \rightarrow \hat{V} = -\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

$$E_c \rightarrow \hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2$$

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 + \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right) - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right) + \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1,2}}\right)$$

$H\Psi = E\Psi$ devient complexe à résoudre d'où la nécessité de faire des approximations.

1ère approximations

On néglige les répulsions entre les e⁻. Les deux e⁻ sont donc indépendantes, on aura alors deux équations.

$H_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$ et $H_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$

On a deux équations identiques à celle d'un hydrogénoïde, on obtient donc :

$E_2 = E_1 = E_{hydrogénoïde} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$

$E_1 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4 ev$

$E_2 = -13,6 \times \frac{4}{1} = -54,4 ev$

L'énergie totale pour l'He à l'état fondamental est :

$E_T = E_1 + E_2 = -108,8 ev$.

Cette valeur est très différente de la valeur expérimentale -79,4 ev, on peut donc en conclure que l'on ne peut se permettre de négliger les interactions entre les e⁻.

2e approximations : approximation de SLATER.

Lorsqu'il y a 1 seul e⁻ (e_1 par exemple), il est soumis à l'attraction de la charge Ze du noyau.

Ze○)e_1 ○)

Lorsqu'il y a 2e⁻ (e_1 et e_2 par exemple)

Ze○)e_1 e_2

Vu la présence de e_1 entre le noyau et e_2, l'action du noyau sera affaiblit pour e_2, c'est ce qu'on appelle l'effet écran. La charge du noyau sera équivalente à une charge effective $Z^*e < Ze$

Z^*e est la charge fictive ou apparente.

e_1 absorbe une partie de la charge Ze et fait écran sur

Règle de Slater :

$$Z^* = Z - \sigma$$

σ : cte d'écran $\quad E_1 = -13{,}6 \times \frac{Z^{*2}}{n^2}$

Pour He $Z = 2$ $\quad \sigma = 0{,}31$

$$E_1 = E_2 = -13{,}6 \; \frac{(2-0{,}31)^2}{(1)^2} = -38{,}84 \text{ ev}$$

$E_T = E_1 + E_2 = -77{,}7$ ev.

Cette valeur est donc proche de la valeur expérimentale.

2_ Atomes à plusieurs électrons :

Dans ce cas chaque e^-_i de l'atome peut être décrit indépendamment par une fct d'onde Ψ_i. Et pour tenir compte de l'influence des autres e^-_j, on considère que l'e^-_i n'est pas soumis à la charge réelle du noyau Ze, mais a une charge fictif Z^*_ie tel que $Z^*_i < Ze$

$$Z^*_i = Z - \sum_{j \neq i} \sigma_j$$

σ_j = cte d'écran d'1 e^-_j sur l'e^-_i. on a donc pour chaque e^-_i :

$$E_i = -13{,}6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n^{*2}} \quad , \; E_T = \sum_i E_i$$

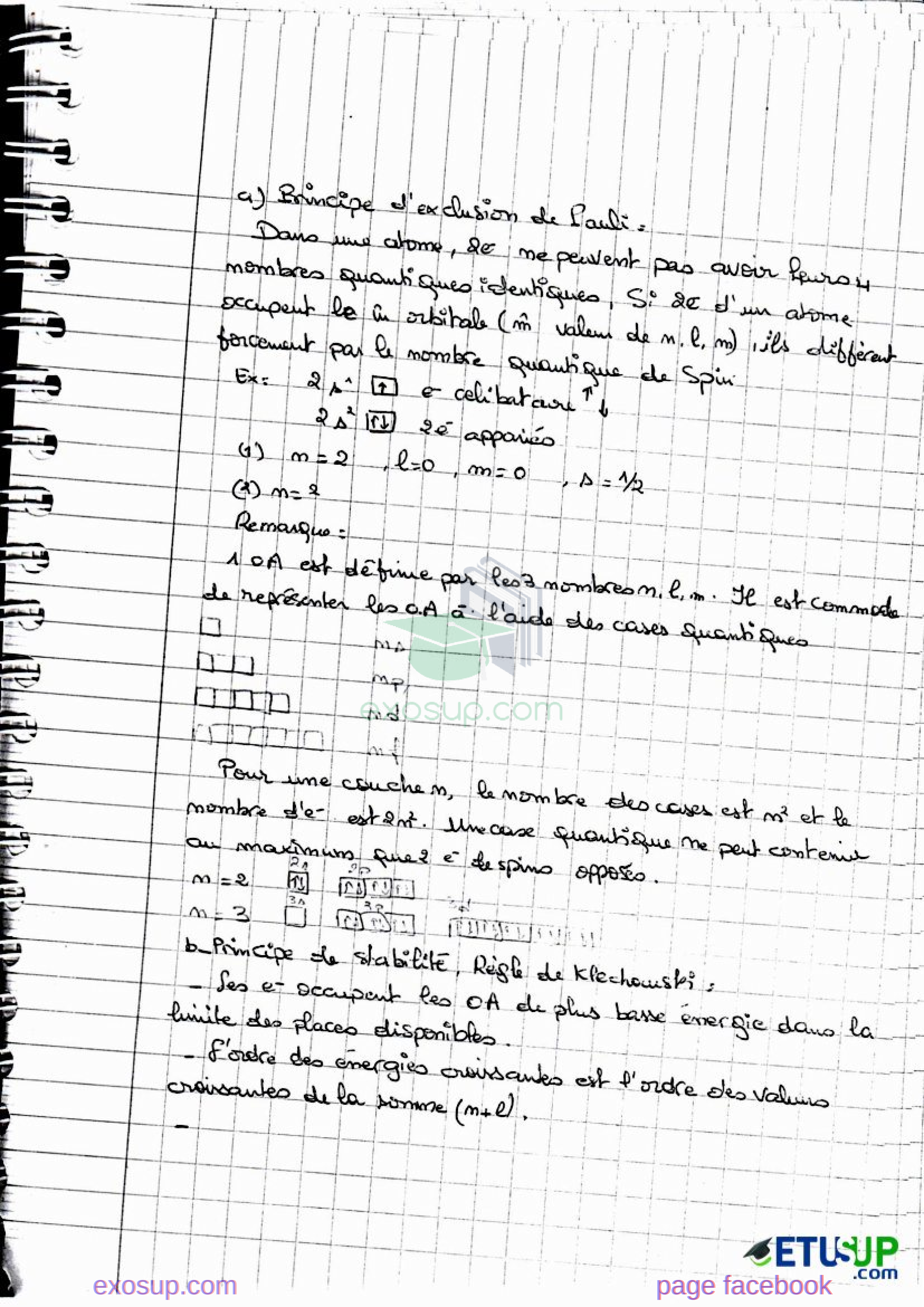
Remarque :

Slater remplace n par n^*, nombre quantique apparent. Le calcul de Z^*_i et n^* nécessite la connaissance de la configuration électroniques des atomes.

IV _ Configuration électronique des atomes :

La configuration (ou structure) électronique d'un atome est la répartition de Z e^- de l'atome dans un état fondamental sur les O.A. Ce remplissage des OA s'effectue à l'aide des quatres règles générales.

3d ⇒ $n = 3$, $l = 2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$.



a) Principe d'exclusion de Pauli :

Dans une atome, 2e ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques, Si 2e d'un atome occupent la m orbitale (m valeur de n, l, m) ils diffèrent forcement par le nombre quantique de Spin

Ex : $2s^1$ [↑] e- celibataire ↑↓

$2s^2$ [↑↓] 2e- appariés

(1) n = 2 , l = 0 , m = 0 , s = ½

(2) n = 2

Remarque :

1 OA est défini par les 3 nombres n, l, m. Il est commode de représenter les O.A à l'aide des cases quantiques

[ ] ns

[ ][ ][ ] np

[ ][ ][ ][ ][ ] nd

[ ][ ][ ][ ][ ][ ][ ] nf

Pour une couche n, le nombre des cases est n^2 et le nombre d'e- est $2n^2$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 e- de spins opposés.

n = 2 2s [↑↓] 2p [↑↓][↑↓][↑↓]

n = 3 3s [ ] 3p [↑↓][↑↓][↑↓] 3d [ ][ ][ ][ ][ ]

b_ Principe de stabilité, Règle de Klechowski :

- les e- occupent les OA de plus basse énergie dans la limite des places disponibles.

- l'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme (n+l).

-

n = 1   1s

n = 2   2s 2p

n = 3   3s 3p 3d

n = 4   4s 4p 4d 4f

n = 5   5s 5p 5d 5f

n = 6   6s 6p

n = 7   7s

c – Règle de Hund :

Les e^- se placent d'abord à raison de un par case, et ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les cases l'e^- célibataires doivent être maximals dans une m̂ sous-couche.

$3p^3$ [↑|↑|↑] correcte . [↑↓|↑|] faux

d – Exemples et exceptions :

Li Z = 3 $1s^2\ 2s^1$

F Z = 9 $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

K Z = 19 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

Sb Z = 51 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3$

Il existe des exceptions où ces règles ne sont pas respectées, en raison essentiellement du voisinage en énergie des niveaux 4s 3d et 5s 4d.

Cr Z = 24 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^4$ ⇒ faux

⇓ exception

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$ ⇒ correcte

Cu Z = 29 $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^9$ ⇒ faux

⇓ exception

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ ⇒ correcte.

Cette irrégularité est due au fait que l'atome gagne en stabilité lorsque la sous couche d est à moitié


ETUSUP.com